



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA

MÁSTER EN HORTICULTURA MEDITERRÁNEA BAJO  
INVERNADERO

Evaluación de dos sistemas de análisis  
rápido para la determinación de la  
concentración de varios nutrientes en  
solución nutritiva y en solución de suelo

ALUMNO: GRASSO, RAFAEL  
DIRECTOR: THOMPSON, RODNEY  
CODIRECTOR: PEÑA FLEITAS, MARÍA TERESA

CURSO 2017/2018, CONVOCATORIA: SEPTIEMBRE

# Evaluación de dos sistemas de análisis rápido para la determinación de la concentración de varios nutrientes en solución nutritiva y en solución de suelo

R. Grasso\*, R. B. Thompson y M.T. Peña-Fleitas

Universidad de Almería, Departamento de Agronomía, Almería, España.

\*Contacto: [rgrasso@inia.org.uy](mailto:rgrasso@inia.org.uy)

## RESUMEN

Los sistemas de análisis rápido permiten monitorear a nivel de campo el estado nutricional de los cultivos y el aporte de nutrientes del suelo. Se evaluaron dos test de análisis rápido para analizar la  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{K}^+]$  y  $[\text{Ca}^{2+}]$  en solución nutritiva (SN) y en solución de suelo (SS). Los equipos estudiados fueron LAQUAtwin (Horiba) e IMACIMUS (NT-Sensors), las medidas de ambos equipos fueron contrastadas con análisis de laboratorio (Lab). Para SN, la  $[\text{NO}_3^-]$  varió de 5 a 20 mmol L<sup>-1</sup>, la  $[\text{K}^+]$  de 2 a 8 mmol L<sup>-1</sup> y la  $[\text{Ca}^{2+}]$  de 2 a 10 mmol L<sup>-1</sup>. Para SS, la  $[\text{NO}_3^-]$  varió de 5 a 50 mmol L<sup>-1</sup>, la  $[\text{K}^+]$  de 0 a 5 mmol L<sup>-1</sup> y la  $[\text{Ca}^{2+}]$  de 2 a 40 mmol L<sup>-1</sup>. Se calcularon regresiones lineales para valorar la exactitud de los equipos. Para la  $[\text{NO}_3^-]$  en SN y SS, medido con LAQUAtwin y Lab la relación fue muy fuerte, con  $R^2 \geq 0.885$  y una pendiente cercana a 1. En el caso de  $[\text{NO}_3^-]$  en SN y SS medida con IMACIMUS hubo mayor distorsión con  $R^2 \geq 0.781$  y pendientes de 0.80. Para la  $[\text{K}^+]$  en SN y SS medida con LAQUAtwin y Lab se registró una relación fuerte con  $R^2 \geq 0.812$ , se observó una tendencia a la subestimación con pendientes de 0.70. Respecto a la  $[\text{K}^+]$  en SN y SS medida con IMACIMUS y Lab, las relaciones fueron fuertes, con  $R^2 \geq 0.822$ , también se observó una marcada tendencia a la subestimación con pendientes de 0.60. Respecto a la  $[\text{Ca}^{2+}]$  en SN y SS medida con LAQUAtwin y Lab fue moderada con  $R^2 \geq 0.742$  y una pendiente cercana a 0.70 evidenciando subestimación. Con respecto a la  $[\text{Ca}^{2+}]$  en SN y SS medida con IMACIMUS y Lab el comportamiento fue similar a LAQUAtwin con  $R^2 \geq 0.79$  pero con menor tendencia a subestimar con pendientes cercanas a 1. Además, se evaluó el efecto de la temperatura (Temp.) en soluciones acuosas de 6, 12 y 18 mmol L<sup>-1</sup> de  $\text{NO}_3^-$  y de 4, 8 y 12 mmol L<sup>-1</sup> de  $\text{K}^+$  entre 5 y 25 °C. Estos resultados demostraron que la temperatura de la muestra puede tener una influencia muy fuerte en la medición de estos sistemas de análisis rápido.

**Palabras clave:** Análisis rápido, cationes, aniones, solución del suelo, solución nutritiva.

## 1. INTRODUCCIÓN

En general, en los sistemas de producción hortícola en invernadero en Almería el manejo del riego y los nutrientes en producción comercial se basa en la experiencia de técnicos y productores (Thompson et al., 2007). En la gran mayoría de los casos no se utiliza ningún sistema de monitorización de agua ni nutrientes. Esto trae como consecuencia que en algunas ocasiones se pueda estar fertirrigando en exceso, con los problemas medioambientales y económicos que traen como consecuencia.

La razón fundamental de que sean escasos el uso de análisis, ya sea foliar, de suelo o savia, se debe a que el tiempo transcurrido entre el proceso de toma de muestra y la recepción de los resultados suele ser de semanas. Los análisis de laboratorio tradicionales proporcionan datos altamente fiables, pero son costosos y consumen mucho tiempo. Los

sistemas de análisis rápido podrían representar una alternativa útil, ya que son relativamente baratos, rápidos y fáciles de utilizar. Además, permiten realizar los análisis directamente en el campo, en completa autonomía del laboratorio. Estos sistemas proporcionan una respuesta rápida y permiten una gestión en tiempo real del sistema de cultivo (Maggini *et al.*, 2010).

De todas maneras, el uso de test rápidos no implica una sustitución completa de los análisis de laboratorio. Sí que este tipo de análisis rápidos se realice con más frecuencia a nivel de finca (Allison *et al.*, 2006)

Estos equipos de análisis rápido deben ser razonablemente precisos y deben mantener la precisión en el tiempo. El rango de medida debe ser lo suficientemente amplio como para medir en distintas muestras ya sea soluciones nutritivas, soluciones de suelo, savia y agua. La calibración debe ser sencilla y duradera dependiendo del número de muestras que se desean analizar. De esta manera se puede tener los resultados que permitan hacer los ajustes necesarios para el manejo de diversos nutrientes (Thompson *et al.*, 2018).

La gestión de los cultivos puede optimizarse, y especialmente pueden reducirse las pérdidas de nitrógeno con un mejor conocimiento de la disponibilidad de este elemento en el suelo. De esta manera los sistemas de análisis rápido son una propuesta con gran potencial para permitir el ahorro a los agricultores, así como reducir los impactos sobre el medioambiente (Schmidhalter, 2005).

En los sistemas hortícolas donde se utilizan avanzados sistemas de fertirrigación, la monitorización periódica de los cultivos y de los nutrientes en el suelo haciendo uso de sistemas de análisis rápido es un enfoque prometedor para el manejo prescriptivo-correctivo de los nutrientes. (Thompson *et al.*, 2009).

Además de la correcta aplicación de los nutrientes es necesario monitorizar los nutrientes en la inmediación de la zona de las raíces. De esta manera es necesario disponer de instrumentos que permitan monitorizar la solución del suelo y conocer la dinámica de los nutrientes en el suelo.

El uso combinado de sondas de succión y de test rápido permite conocer de forma casi inmediata, durante el desarrollo del cultivo, si el programa de fertilización que se está llevando a cabo es adecuado (Granados *et al.*, 2012 )

Un manejo apropiado de la fertirrigación en términos de tiempo y dosis de aplicación de fertilizante, puede tener en cuenta las concentraciones de nutrientes en la solución del suelo disponibles para las plantas (Maggini *et al.*, 2010).

El manejo del nitrógeno bajo la forma de  $\text{NO}_3^-$  es un problema grave registrado en las zonas del Campo de Dalías, Bajo Andarax y Campo de Níjar, siendo declaradas como zonas vulnerables a la contaminación por nitratos de origen agrario. Un manejo inadecuado de los fertilizantes nitrogenados es un factor importante de la contaminación del acuífero por nitrato en zonas hortícolas intensivas (Rodrigo *et al.* 2007).

Los productores pueden reducir la concentración de nitrato [ $\text{NO}_3^-$ ] aplicado a sus cultivos y pueden mejorar las prácticas de manejo de N. Disponer a nivel de finca de herramientas de análisis rápido podrían desempeñar un papel importante. Los productores necesitan tener confianza de que este tipo de herramientas son precisas, fiables, fáciles de usar y económicas. También deben ser capaces de interpretar sus resultados evitando problemas medioambientales como son la lixiviación de  $\text{NO}_3^-$  (Parks *et al.*, 2012)

LAQUAtwin se ha utilizado en estudios científicos en el sureste peninsular para medir la [ $\text{NO}_3^-$ ] en solución nutritiva, solución del suelo y savia. En cada una de las tres soluciones, LAQUAtwin proporcionó medidas adecuadas de la [ $\text{NO}_3^-$ ] en comparación con los resultados del laboratorio (Thompson *et al.*, 2018). En cambio, hasta el momento no existe trabajos científicos que avalen el uso de este sensor para otros iones como son  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ .

IMACIMUS de la empresa NT-Sensors es un nuevo sistema de análisis rápido en el mercado agrícola. Se trata de un instrumento prometedor ya que realiza el análisis de una serie de nutrientes a la vez, lo que permitiría un diagnóstico completo a nivel de finca en pocos minutos. Su uso se está haciendo cada vez más frecuente a nivel de fincas experimentales y comerciales en soluciones nutritivas y soluciones de suelo. De esta manera, es oportuno comenzar con validaciones a nivel científico para evaluar el equipo e identificar prácticas que optimicen su funcionamiento y mantenimiento.

A pesar que ambos sistemas se están comenzando a utilizar en fincas comerciales para ciertos iones carecen de evaluaciones científicas que acrediten su funcionamiento. De esta manera el objetivo del presente trabajo fue evaluar la exactitud de estos sistemas de análisis rápidos (LAQUAtwin y IMACIMUS) para las determinaciones de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en SN y SS, los resultados fueron contrastados con análisis de laboratorios acreditados donde se compararon mediante regresiones lineales.

## **2. MATERIAL Y MÉTODOS**

El trabajo consistió en evaluar la exactitud de dos sistemas de análisis rápido: LAQUAtwin y IMACIMUS para los iones  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en SN y SS. Las diferentes muestras fueron recogidas en experimentos en condiciones similares a las comerciales de dos invernaderos de plástico, uno perteneciente a la Finca Experimental UAL-ANECOOP (finca UAL) y el otro en la Estación Experimental Cajamar (EE Cajamar). En ambos invernaderos se cultivó pimiento tipo California, variedad "Melchor". Las muestras de SN fueron recogidas de goteros en campo y las de SS fueron extraídas con sondas de succión. Para todos los casos los resultados de los sistemas de análisis rápido fueron contrastados con análisis en laboratorio. Se calcularon regresiones lineales para valorar la exactitud ( $R^2$ ) de los equipos. De manera adicional se estudió el efecto de la temperatura de la muestra en soluciones acuosas de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{K}^+$  preparadas en laboratorio.

### **2.1. Sistemas de análisis rápido**

Se evaluó la exactitud de dos equipos de análisis rápido: LAQUAtwin de la marca HORIBA(Japón) y la sonda multi-ion, IMACIMUS, de la marca NT-Sensors (España). Se analizó la  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{K}^+]$  y  $[\text{Ca}^{2+}]$  en soluciones nutritivas y soluciones de suelo. Además, se analizó la  $[\text{NO}_3^-]$  y  $[\text{K}^+]$  en soluciones acuosas.

Las medidas de los sistemas de análisis rápido se llevaron a cabo en el laboratorio del grupo de nitrógeno y riegos de la Universidad de Almería. Las muestras de SN y SS se mantuvieron refrigeradas a  $4^\circ\text{C}$  desde su muestreo hasta el momento de la medida, atemperando las mismas hasta alcanzar la temperatura ambiente (de aproximadamente de  $20^\circ\text{C}$ ). Los resultados se muestran en unidades de  $\text{mmol L}^{-1}$ , de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ , y  $\text{Ca}^{2+}$  en soluciones nutritivas, soluciones de suelo y diferencias porcentuales en caso de soluciones acuosas

#### **2.1.1. LAQUAtwin de Horiba**

Los ionómetros LAQUAtwin son equipos de medida en la que su principio de funcionamiento se basa en el electrodo selectivo de iones. Es una herramienta de bolsillo de fácil uso y calibración, pudiendo realizar la calibración con uno o dos puntos. Cada electrodo se presenta por separado, si se quiere medir más de un nutriente a la vez, será necesario realizar medidas independientes. La medida en cada electrodo individual tarda un minuto en realizarse, y se necesita un volumen muy reducido de muestra (0.3 ml mínimo). Se utilizaron los electrodos de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  y. El rango de medida del electrodo de  $\text{NO}_3^-$  varía de 1 a 100  $\text{mmol NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ . Este rango es suficiente para el análisis de SN, SS, pero no suficiente para todos los niveles de  $\text{NO}_3^-$  en savia. En el caso del electrodo de  $\text{Ca}^{2+}$  el rango de medida varía de 0.1 a 250  $\text{mmol L}^{-1}$ . Para el electrodo de  $\text{K}^+$  el rango de medida coincide con el de  $\text{Ca}^{2+}$ , de 0.1 a 250  $\text{mmol L}^{-1}$ . Las medidas con LAQUAtwin se realizaron colocando varias gotas de la muestra a medir en un depósito que tiene un electrodo en el fondo. Para analizar con LAQUAtwin no es necesario preparar las muestras ni añadir reactivos.

#### **2.1.2 IMACIMUS de NT-Sensors**

El sensor IMACIMUS presenta el mismo principio de funcionamiento que LAQUAtwin, siendo electrodo selectivo de iones. En este caso también se realizaron determinaciones para  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . La particularidad de este instrumento es que las medidas se llevan a cabo a la vez para todos los iones, de esta manera la determinación es más rápida que LAQUAtwin. El medidor IMACIMUS necesariamente debe estar conectado a un ordenador o Tablet, donde se registran las medidas. El equipo presenta la posibilidad de añadir más electrodos de los utilizados en el presente experimentos como son:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  o  $\text{CE}$ ;

y en todos los casos genera la medida de pH por defecto. Los rangos de medidas para  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  oscila desde 0.01 hasta 100 mmol  $\text{L}^{-1}$ .

## **2.2. Medidas de laboratorio**

### **2.2.1. Análisis de $\text{NO}_3^-$**

Las medidas analíticas de  $[\text{NO}_3^-]$  fueron realizadas en el laboratorio del grupo de Nitrógeno y riegos de la Universidad de Almería mediante un analizador de flujo segmentado SKALAR SAN++ (Breda, Holanda).

Las medidas de los test rápidos para  $\text{NO}_3^-$  fueron realizadas en el Laboratorio del UAL del grupo de Nitrógeno y Riego de la Universidad de Almería.

### **2.2.2. Análisis de $\text{K}^+$ y $\text{Ca}^{2+}$**

Las medidas de los sistemas de análisis rápido de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  fueron contrastadas con medidas realizadas con un espectrofotómetro de absorción atómica (Perkin Elmer, modelo AAnalyst 100) perteneciente a la Estación Experimental Cajamar.

## **2.3. Cultivos Experimentales**

### **2.3.1. Pimiento en Finca UAL**

La finca UAL se localiza en el paraje “Los Goterones” en Retamar (Almería) a una altitud sobre el nivel del mar de 92 m, coordenadas  $36^\circ 51' \text{N}$ ,  $2^\circ 16' \text{O}$ . El invernadero, de estructura metálica es tipo multitúnel y tiene orientación este-oeste, disponiéndose las filas en posición norte-sur. La superficie del invernadero es de 1.327  $\text{m}^2$  y cuenta con un sistema pasivo de ventilación, con ventanas cenitales y laterales. El invernadero está equipado con un sistema de fertirrigación con programación automática, cuenta con ocho tanques de solución concentrada que inyectan una proporción de su contenido a un tanque de mezclas según la consigna establecida para obtener la solución nutritiva calculada. La aplicación de los riegos se realizó mediante un sistema de riego localizado con mangueras de polietileno y goteros autocompensantes de 3  $\text{L h}^{-1}$  de caudal, dispuestos en líneas pareadas de 0.80 m entre líneas y 1.20 m entre pasillos. La distancia entre goteros fue de 0.50 m, dando por resultado una densidad de plantación de 2 plantas por  $\text{m}^{-2}$ . El tipo de suelo donde se desarrolló el cultivo es un suelo enarenado típico de la zona.

El ensayo experimental cuenta con cinco tratamientos de N, en dosis crecientes, desde muy deficiente hasta muy excedentario, aplicadas en el fertirriego. Cada tratamiento contó con cuatro repeticiones, de esta manera las muestras fueron recogidas abaracando un rango amplio de concentraciones.

### **2.3.2. Pimiento en EE Cajamar**

La EE Cajamar está ubicada en el paraje “Las Palmerillas”, en El Ejido (Almería) en las coordenadas  $36^\circ 47' \text{O}$  y  $2^\circ 43' \text{W}$ . El cultivo de pimiento se desarrolló en un invernadero de plástico tipo raspa y amagado. El invernadero tiene una estructura de hierro galvanizado, cubierta con película de polietileno de baja densidad (LDPE) tri-laminada (200  $\mu\text{m}$  de espesor). La película de LDPE estaba soportada por una malla de alambre en cada lado, fijada a la estructura mediante alambre de hierro. El invernadero presenta techos asimétricos, que consisten en dos unidades asimétricas de 12 m de ancho alineadas de este a oeste. El sistema de riego consta de ramal portero gotero sobre el suelo (12 mm de DI) con goteros no compensadores, con tasas de aplicación nominal de 3  $\text{L h}^{-1}$  (a 1 kPa). El riego se aplicó automáticamente con un programador controlado mediante consignas de CE y pH. El tipo de suelo donde se desarrolló el cultivo es suelo enarenado típico de la zona de Almería. El ensayo donde fueron extraídas las muestras consistió en la validación de las últimas tecnologías disponibles de control del fertirriego, donde se simulaban las condiciones de producción de la zona, optimizando el manejo del agua y los nutrientes.

## **2.4. Solución del Suelo**

El muestreo de la solución de suelo se realizó mediante sondas de succión. Las sondas de succión en este caso activas consisten en un tubo de plástico con una cápsula de cerámica porosa colocada en el suelo y un tapón para sellar el tubo. Se mantiene un vacío (presión de aire negativo) de aproximadamente -60 kPa dentro de la sonda, durante un período de tiempo, que extrae agua de los poros del suelo a través de la taza de cerámica, desde donde se recoge posteriormente con una jeringa (Thompson et al., 2018).

### **2.4.1. Muestras de la solución de suelo de la Finca Experimental UAL-ANECOOP**

La solución del suelo fue extraída mediante sondas de succión (modelo SPS2531, SDEC, Francia). Las sondas fueron instaladas en cada repetición de cada tratamiento del experimento. La profundidad de instalación fue de 15 cm y a una distancia de 6 cm de la línea de goteros y 6 cm de la planta.

El procedimiento de toma de muestras es el siguiente: se deja pasar 24 horas después del último fertirriego antes luego se aplica vacío mediante una bomba hasta alcanzar una presión de -60 kPa. Se dejan transcurrir unas 24 horas más para proceder a la extracción de la muestra mediante una jeringa y un tubo. Una vez extraída la muestra es inmediatamente colocada en frío para ser trasladada al laboratorio.

### **2.4.2. Muestras de la solución de suelo de la Estación Experimental Cajamar**

La solución del suelo fue extraída mediante sondas de succión Irrometer, con sistema de botella, perteneciente a la marca HIMARCAN de Almería. Se instala una sonda en cada parcela de repetición de los tratamientos del experimento. La capsula porosa fue posicionada en la zona de inmediación de las raíces en el entorno de 15 cm y 8 cm desde de la línea de goteros y 8 cm alado de la planta.

El procedimiento de toma de muestras fue el siguiente: se dejan pasar entre 12 y 24 horas después del último fertirriego, antes de aplicar vacío mediante una bomba de vacío hasta alcanzar una presión de -60 kPa. Se dejan transcurrir unas 12 horas más para proceder a la extracción de la muestra mediante la botella acoplada a las sondas. Una vez extraída la muestra es inmediatamente colocada en frío para ser trasladada al laboratorio.

## **2.5. Solución nutritiva**

Para ambos invernaderos, la SN se recogió semanalmente de 2-4 goteros de control muestreado los diferentes tratamientos en cada uno de los ensayos. Tras la recogida de las muestras, las mismas se almacenaron en frío y luego fueron trasladadas al laboratorio para su análisis.

## **2.6. Efecto de la temperatura en mediciones con los sistemas de análisis rápido**

Se realizó un estudio adicional para examinar el efecto de la temperatura en la medida de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{K}^+$  realizadas con LAQUAtwin e IMACIMUS. Se prepararon soluciones acuosas (SA) con 6, 12 y 18 mmol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3^-$  y con 4, 8 y 12 mmol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{K}^+$ . Se tomaron muestras de 40 ml de solución de cada concentración en recipientes de polipropileno de 50 ml, con un diámetro de 45 mm, dando un total de nueve recipientes para  $\text{NO}_3^-$  y nueve recipientes para  $\text{K}^+$ .

Además, se prepararon otros dos recipientes idénticos con 40 ml de agua desionizada para medir la temperatura. Inmediatamente después de la preparación los dieciocho recipientes con las soluciones acuosas de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{K}^+$  más los dos con agua fueron almacenados durante la noche refrigerados a 3°C. A la mañana siguiente, las muestras fueron atemperadas en baños de agua, usando una bandeja de polipropileno de 7 l de capacidad, a 5, 10, 15, 20 y 25 °C. Se midió la temperatura en los recipientes con agua desionizada, con el termómetro eléctrico Checktemp1 (Hannah Instruments, Woonsocket, RI, EE.UU.) con una sonda de temperatura de acero inoxidable insertada en las soluciones. Cuando se alcanzaba la temperatura deseada se tomaba 1 ml de la solución y se realizaba la medida con LAQUAtwin, repitiendo dos medidas por muestra. Inmediatamente después se procedía a la medida con IMACIMUS, introduciendo la sonda en el recipiente de cada muestra a medir. Después de cada medida, ambos sistemas de análisis rápido se enjuagaron con agua desionizada y secaron con papel suave.

A cada temperatura se realizó la medida de cada uno de los tres recipientes replicados, conteniendo las soluciones acuosas de 6, 12 y 18 mmol L<sup>-1</sup> de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y los tres recipientes replicados con soluciones acuosas de 4, 8 y 12 mmol L<sup>-1</sup> de K<sup>+</sup>. El efecto de la temperatura se evaluó (1) calculando la diferencia porcentual del valor medido a partir del valor conocido de la solución acuosa para cada medición individual, y (2) realizando un análisis de regresión lineal. Se hicieron regresiones lineales para examinar la relación para cada solución acuosa y determinar el efecto porcentual versus templado; las medidas individuales replicadas se usaron para el análisis de regresión. Cuando las ecuaciones de regresión lineal para las concentraciones individuales de soluciones acuosas fueron similares entre sí, se realizaron regresiones lineales con el conjunto de datos combinados.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Medida de la [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] con los sistemas de análisis rápido

Para las muestras de SN de la finca UAL, se obtuvo una buena relación entre la [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] medida con la LAQUAtwin y laboratorio, con un R<sup>2</sup>=0.944, una pendiente cercana a uno y una ordenada en el origen de menos de 0.5 (Figura 1a). Para las mismas muestras medidas con IMACIMUS, la relación de las medidas para [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] tuvo una relación claramente inferior, con un R<sup>2</sup>=0.781, una pendiente de 0.84 y una ordenada en el origen de 1.60 (Figura 1b).

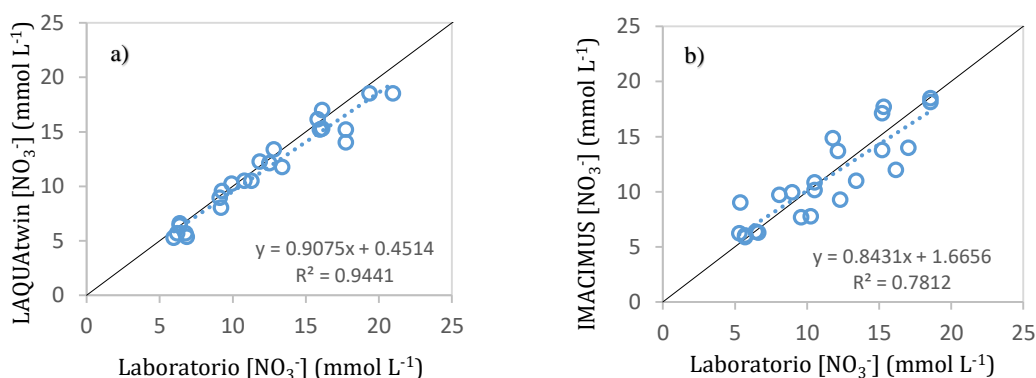


Figura 1. Medida de la [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] en solución nutritiva de la finca UAL a) medido con LAQUAtwin b) medido con IMACIMUS. Ambos contrastados con laboratorio.

En la tabla 1 se observan los muestreos individuales medidos con IMACIMUS y laboratorio donde se analizó la [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] en SN recogidas en la finca UAL. Con respecto a los valores de R<sup>2</sup>, en todos los casos se observa una mejora respecto a la relación general, en un rango de R<sup>2</sup>=0.899 hasta valores de R<sup>2</sup>=0.997. Con respecto a la pendiente se observa más variación con un rango que oscila de 0.58 hasta valores de 1.14.

Tabla 1. Medidas de [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] en solución nutritiva recogidas en finca UAL para los muestreos individuales entre NT-Sensor y laboratorio.

Fecha	Pendiente	Ordenada	R <sup>2</sup>
18/12/2017	1.02	0.36	0.977
27/12/2017	0.92	0.41	0.989
08/01/2018	1.14	-0.03	0.997
22/01/2018	0.93	3.33	0.899
05/02/2018	0.58	2.3	0.973
12/02/2018	0.75	0.92	0.988

Para muestras de SN recogidas en la EE Cajamar se obtuvo una muy buena relación entre la [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>] medida con LAQUAtwin y laboratorios donde se registró muy buena relación con un R<sup>2</sup>=0.949, con un valor de pendiente muy cercana a 1 (Figura 2a), esta tendencia es

muy similar a la encontrada con de SN finca-UAL. Partiendo de las mismas muestras, las relaciones de  $[\text{NO}_3^-]$  medidas con IMACIMUS y laboratorio se obtuvo una relación inferior con un  $R^2=0.882$ , en cambio la pendiente fue buena, con un valor de 1.00 (Figura 2b). De esta manera la tendencia para IMACIMUS se mantiene muy similar para ambos sitios de muestreo.

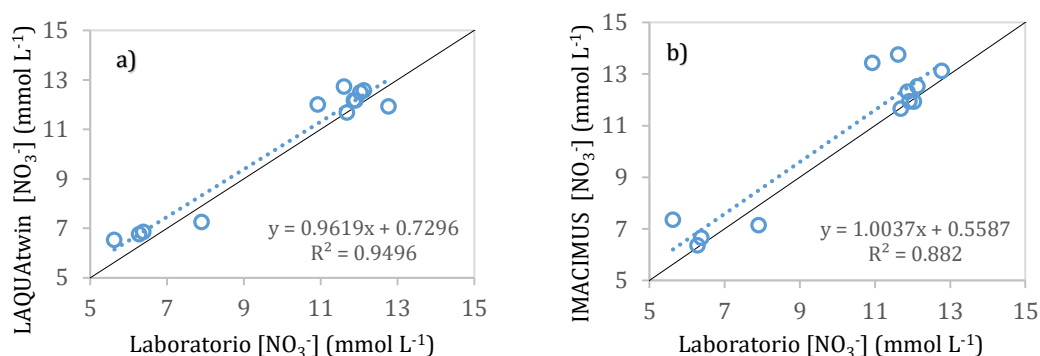
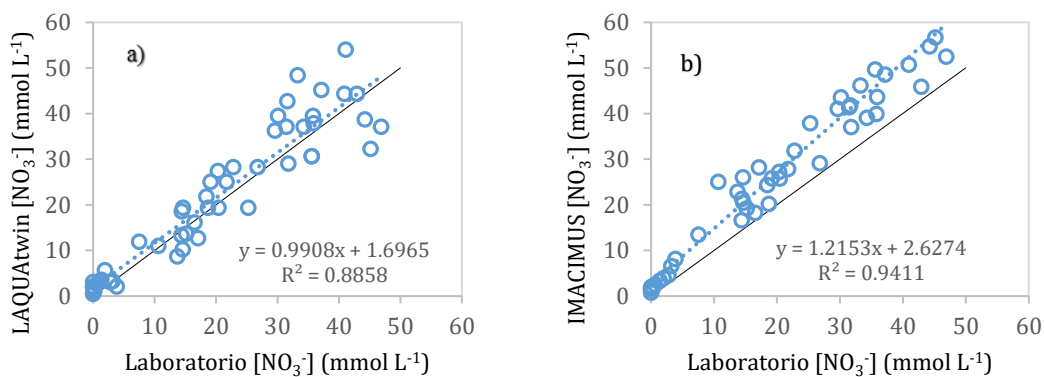


Figura 2. Medida de la  $[\text{NO}_3^-]$  en solución nutritiva recogida en EE Cajamar a) medido con LAQUAtwin b) medido con IMACIMUS. Ambos contrastados con laboratorio.

Para muestras de SS recogidas en la finca UAL se obtuvo una relación buena para un rango amplio de  $[\text{NO}_3^-]$  medida con LAQUAtwin y laboratorio de  $R^2=0.885$ . Se registró un valor aceptable de pendiente cercano a 1 (Figura 3a). Manteniendo las mismas muestras de SS recogidas en la finca UAL para todas las concentraciones de  $[\text{NO}_3^-]$  medida con IMACIMUS y laboratorio la relación que se encontró fue muy buena, con un  $R^2=0.941$ , con una pendiente superior a 1 (Figura 3b). Utilizando las mismas muestras para un rango reducido de 40 mmol de  $\text{NO}_3^-$  la relación medida con LAQUAtwin y laboratorio se consigue una mejora en la relación pasando de  $R^2=0.885$  un  $R^2=0.920$ , la pendiente se mantiene prácticamente constante muy cercana a 1 (Figura 3c). Manteniendo las mismas muestras de rango reducido medidos con IMACIMUS y laboratorio la relación de  $[\text{NO}_3^-]$  se observa una leve mejora con un  $R^2=0.956$ , el valor de pendiente ocurre algo similar donde se acerca al valor de 1 (Figura 3d).





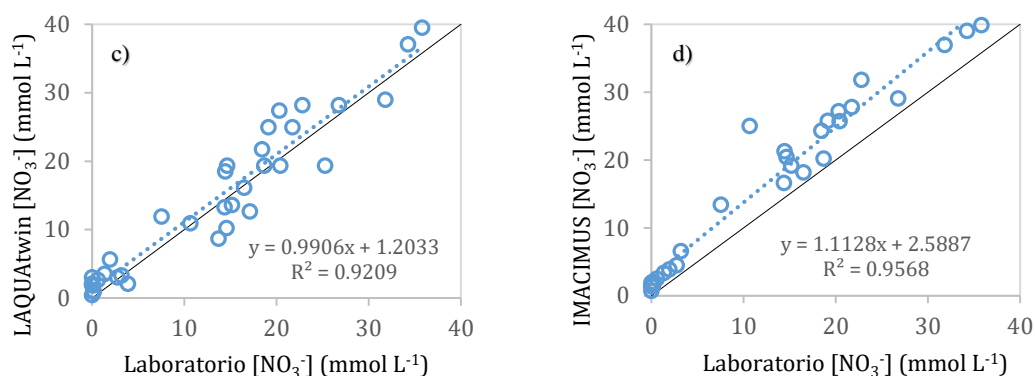


Figura 3. Medida de la  $[\text{NO}_3^-]$  en solución de suelo recogidas en finca UAL a) medida con LAQUAtwin, b) medida con IMACIMUS c) medida con LAQUAtwin hasta 40 mmol de  $\text{NO}_3^-$ , y d) medida con IMACIMUS hasta 40 mmol de  $\text{NO}_3^-$ . Todos contrastados con laboratorio.

En el caso de SS recogida en la EE Cajamar se registra una muy buena relación para la  $[\text{NO}_3^-]$  medida con LAQUAtwin y laboratorio, con un  $R^2=0.971$ , la pendiente es muy cercana a 1 (Figura 4a), y la ordenada en el origen, a cero. Para las mismas muestras la relación entre  $[\text{NO}_3^-]$  medida con IMACIMUS y laboratorio fue muy buena, con  $R^2=0.959$ , con una pendiente levemente por encima de 1, pero con una clara tendencia a la sobreestimación de un 20%.

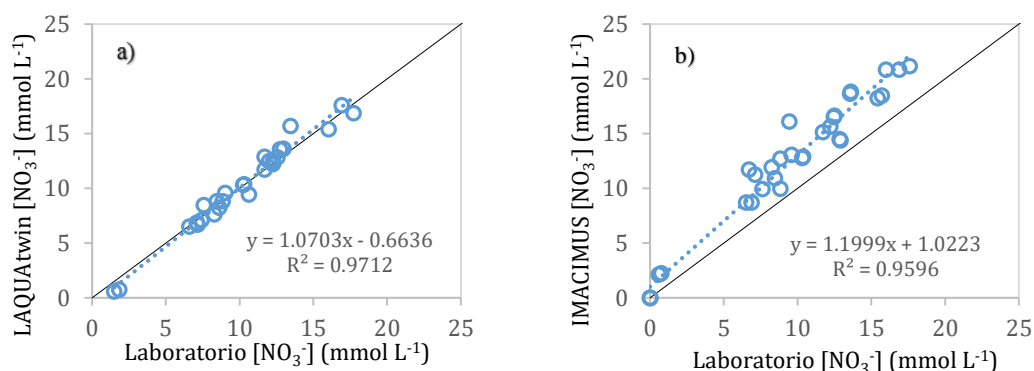


Figura 4. Medida de la  $[\text{NO}_3^-]$  en solución de suelo recogidas en la EE Cajamar. a) medida con LAQUAtwin b) medida con IMACIMUS. Ambos contrastados con laboratorio.

### 3.2. Medida de $[\text{K}^+]$ con los sistemas de análisis rápido

Para las muestras de SN de la finca UAL se obtuvo una relación buena entre la  $[\text{K}^+]$  medida con LAQUAtwin y laboratorio alcanzando un  $R^2=0.812$ , con una pendiente cercana a 1 (Figura 5a). Manteniendo las muestras, la relación  $[\text{K}^+]$  medida con IMACIMUS y laboratorio es muy similar, con  $R^2=0.822$ , la pendiente se encuentra por debajo de 1 lo que muestra una leve tendencia a la subestimación (Figura 5b).

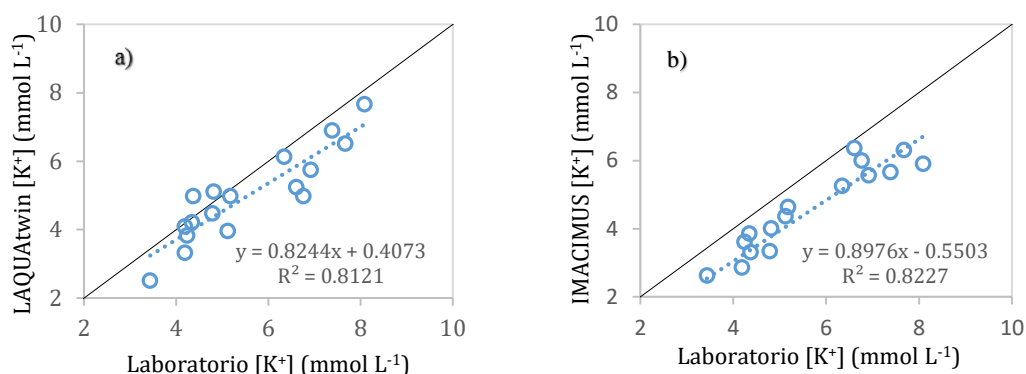


Figura 5. Medida de la  $[K^+]$  en solución nutritiva recogida en finca UAL a) medida con LAQUAtwin b) medida con IMACIMUS. Ambos contrastados con laboratorio.

Para las muestras de SN recogidas en EE Cajamar se obtuvo una muy buena relación entre la medida con LAQUAtwin y laboratorio, alcanzando un  $R^2=0.954$ , la pendiente es claramente inferior a 1, lo que sugiere un error sistemático, subestimando los valores de referencia (Figura 6a). Manteniendo las mismas muestras, se obtuvo una muy buena relación entre la  $[K^+]$  medida con IMACIMUS y laboratorio, con un  $R^2=0.965$ . El valor de pendiente se encuentra levemente por debajo de 1, si bien subestima, lo hace en menor medida con respecto a la situación anterior (Figura 6b).

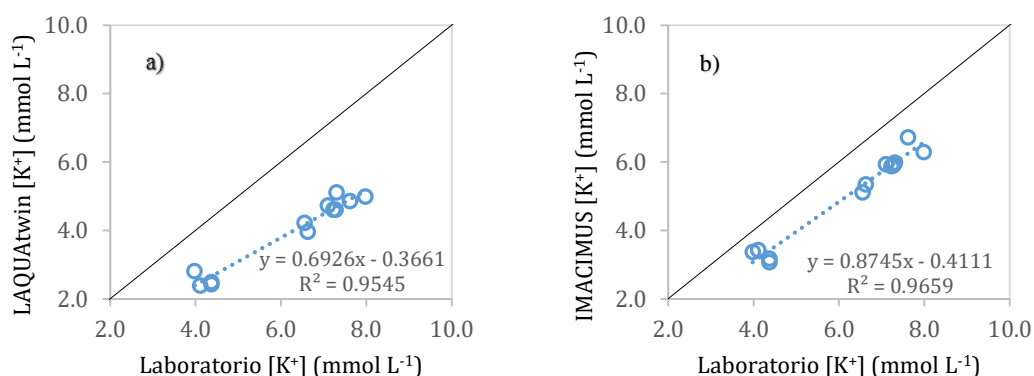


Figura 6. Medida de la  $[K^+]$  en solución nutritiva en EE Cajamar a) medida con LAQUAtwin b) medida con IMACIMUS. Ambos contrastados con laboratorio.

Para muestras de SS recogidas en finca UAL se registró una relación buena entre la  $[K^+]$  medida con LAQUAtwin y laboratorio donde el valor de  $R^2=0.817$ , la pendiente se encuentra por debajo de 1, se observa distorsión en la estimación sobre todo en las concentraciones más altas (Figura 7a). Manteniendo las mismas muestras, la relación para  $[K^+]$  medida con IMACIMUS y laboratorio fue buena con un  $R^2=0.882$ . Sin embargo, la pendiente se registró cercana a 0.5, de esta manera se subestimo los valores de referencia (Figura 7b).

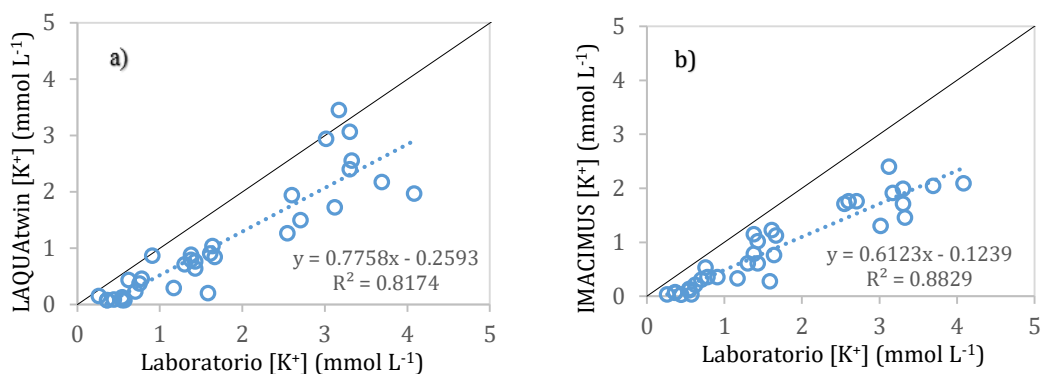


Figura 7. Medida de la  $[K^+]$  en solución de suelo recogida en Finca UAL a) medida con LAQUAtwin b) medida con IMACIMUS. Ambos contrastados con laboratorio.

### 3.3. Medidas de $[Ca^{2+}]$ con los sistemas de análisis rápidos

Para muestras de SN recogidas en la finca UAL se obtuvo una buena relación entre la  $[Ca^{2+}]$  medida con LAQUAtwin y laboratorio, donde el valor de  $R^2=0.829$ , la pendiente se encuentra levemente por encima de 1 (Figura 8a). Con las mismas muestras medidas con IMACIMUS y laboratorio se encontró una relación algo inferior para la  $[Ca^{2+}]$ , con un  $R^2=0.79$  y una pendiente cercana a 1 (Figura 8b).

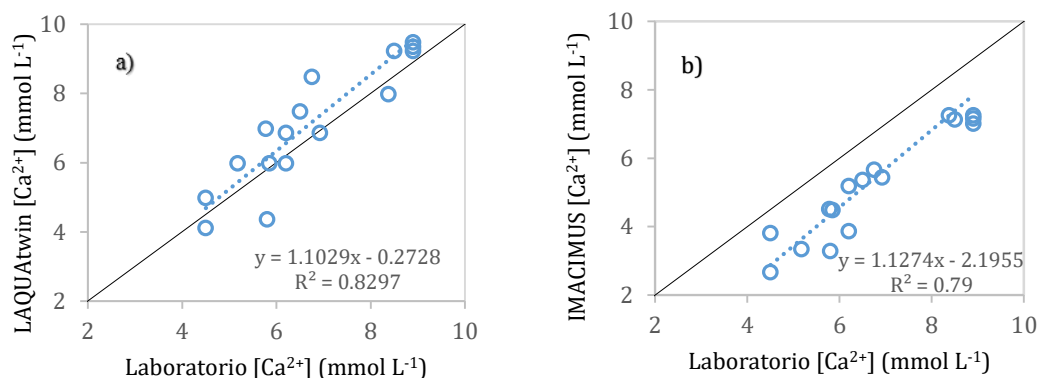


Figura 8. Medida de la  $[Ca^{2+}]$  en solución nutritiva recogida en la finca UAL a) medida con LAQUAtwin b) medida con IMACIMUS. Ambos contrastados con laboratorio.

Para muestras de SN recogidas en EE Cajamar se obtuvo una mala relación entre la  $[Ca^{2+}]$  medida con LAQUAtwin y laboratorio con  $R^2=0.122$  (Figura 9a). Con las mismas muestras medidas con IMACIMUS y laboratorio se encontró mal acuerdo para la  $[Ca^{2+}]$  con un  $R^2=0.247$  (Figura 9b).

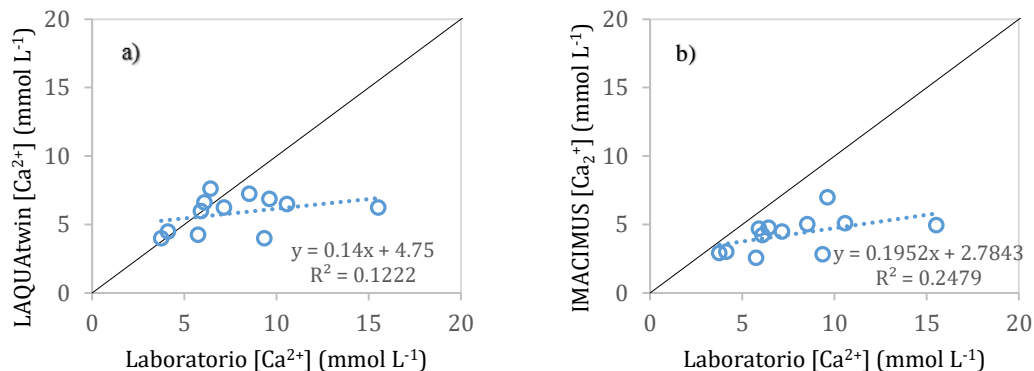


Figura 9. Medida de la  $[Ca^{2+}]$  en solución nutritiva recogida en EE Cajamar a) medida con LAQUAtwin b) medida con IMACIUMUS. Ambos contrastados con laboratorio.

Para muestras de SS recogidas en la finca UAL se obtuvo una relación regular entre la  $[Ca^{2+}]$  medida con LAQUAtwin y laboratorio, con un valor de  $R^2=0.777$ , el mayor desacuerdo se encuentra en los valores extremos, la pendiente se encuentra por debajo de 1 (Figura 10a). Con las mismas muestras medidas con IMACIMUS y laboratorio se encontró una relación, muy buena para la  $[Ca^{2+}]$  con un  $R^2=0.930$  y una pendiente cercana a 1 (Figura 10b).

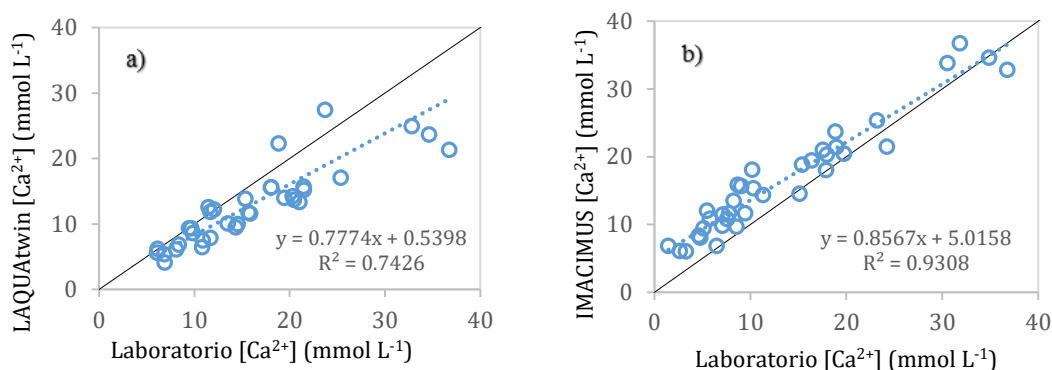


Figura 10. Medida de la  $[Ca^{2+}]$  en solución nutritiva recogida en la finca UAL a) medida con LAQUAtwin b) medida con IMACIMUS. Ambos contrastados con laboratorio.

### 3.4. Efecto de la temperatura de la muestra en soluciones acuosas

#### 3.4.1. Efecto sobre la medida de $[NO_3^-]$ con LAQUAtwin

En el caso de la medida de  $NO_3^-$  con LAQUAtwin, el efecto de temperatura sobre las soluciones acuosas individuales de 6, 12 y 18 mmol L<sup>-1</sup> fueron muy similares; de esta manera, se combinan todos los datos para un análisis conjunto de regresión lineal de efecto relativo de temperatura sobre las soluciones de 6, 12 y 18 mmol L<sup>-1</sup>.

Como se observa en la figura 11, el efecto de la temperatura de la muestra es muy notorio sobre la medida de LAQUAtwin para  $NO_3^-$ . De 5 a 20°C se observa una sobrestimación pronunciada que alcanza un máximo entorno al 80% a los 5°C. Estas diferencias van disminuyendo hasta llegar a cero a los 21.2 °C. A partir de este punto el equipo comienza a subestimar los valores de referencia hasta llegar a un máximo de -20% a 25°C.

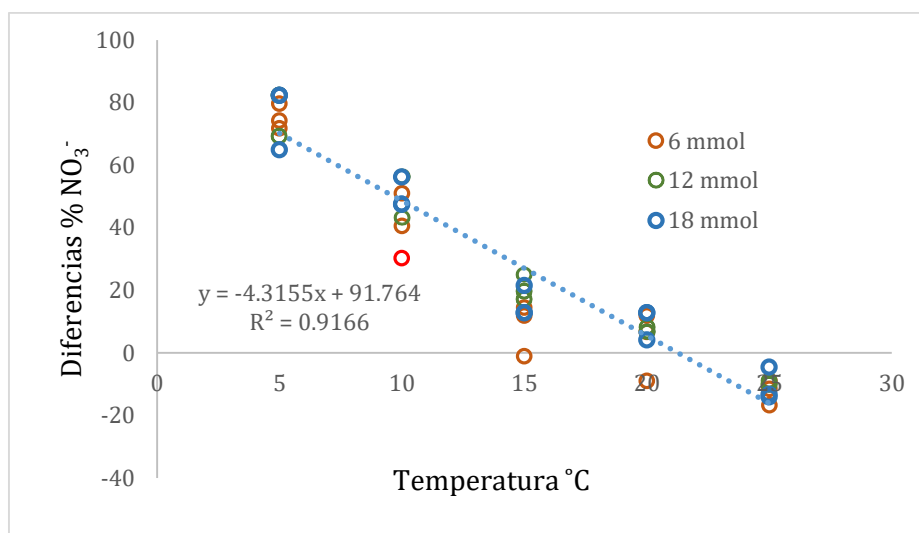


Figura 11. Diferencia en porcentaje en la  $[\text{NO}_3^-]$  medida con LAQUAtwin en relación a la  $[\text{NO}_3^-]$  conocida en soluciones acuosas de 6, 12 y 18 mmol  $\text{L}^{-1}$ .

### 3.4.2. Efecto sobre la medida de $[\text{NO}_3^-]$ con IMACIMUS

En la Figura 12 se presentan los datos de 12 y 18 mmol  $\text{L}^{-1}$ . No fue posible incluir los datos de 6 mmol  $\text{L}^{-1}$  ya que el rango se encontró entre (-30 a 70%) y no hubo una relación lineal clara. Para 12 y 18 mmol  $\text{L}^{-1}$ , se observó una tendencia a disminuir el porcentaje de error en el análisis a medida que aumenta la temperatura, hasta llegar a los 25°C donde el error es prácticamente cero. Esto coincide con la temperatura de medida recomendada por el fabricante. Este efecto fue más fuerte con la solución de 18 mmol  $\text{L}^{-1}$ , parece que la magnitud del efecto está relacionada con la concentración de  $\text{NO}_3^-$ .

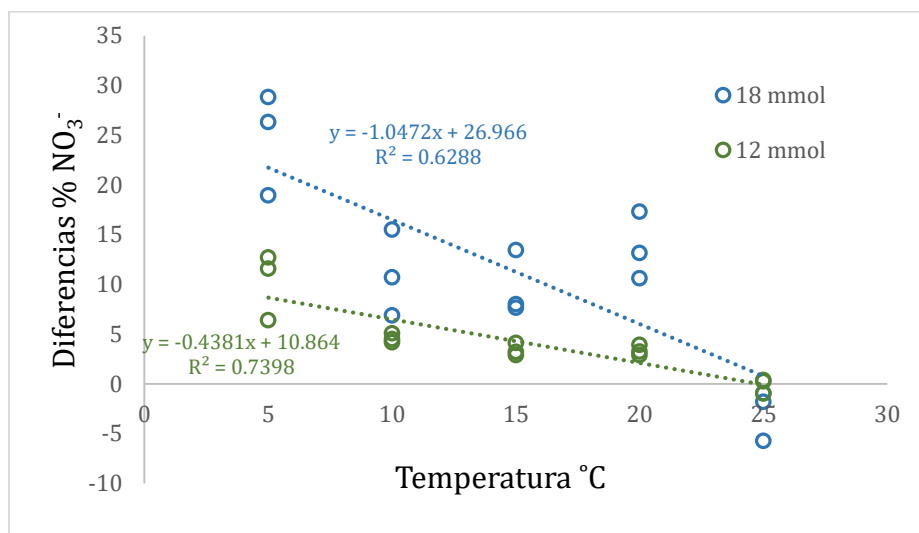


Figura 12. Diferencias porcentuales en la  $[\text{NO}_3^-]$  medida con IMACIMUS en soluciones acuosas de 12 y 18 mmol  $\text{L}^{-1}$ .

### 3.4.3. Efecto sobre la medición de $[\text{K}^+]$ con LAQUAtwin

El efecto de la temperatura sobre la medida de  $\text{K}^+$  con LAQUAtwin fue errático, no se observa una relación línea clara. No fue posible incluir los datos de 4 mmol  $\text{L}^{-1}$  ya que el rango se encontró entre (-30 a 60). Los datos indicaron una clara tendencia a sobreestimar la concentración de  $\text{K}^+$  en todas las temperaturas, con un comportamiento no lineal.

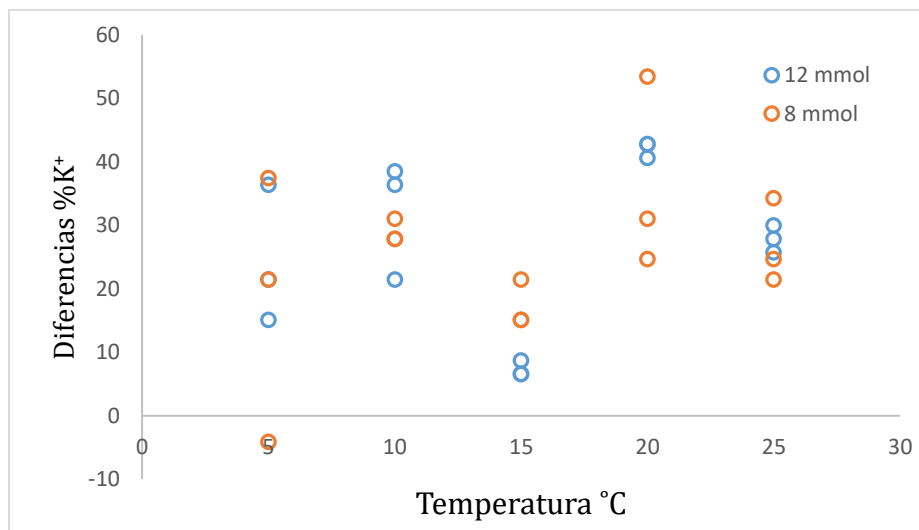


Figura 13. Diferencias porcentuales en la  $[K^+]$  medida con LAQUAtwin en soluciones acuosas de 8 y 12 mmol  $L^{-1}$ .

#### 3.4.4. Efecto sobre la medición de $[K^+]$ con IMACIMUS

En el caso de la medida de  $K^+$  con IMACIMUS, el efecto de la temperatura sobre las soluciones acuosas individuales de 4, 8 y 12 mmol  $L^{-1}$  fueron muy similares; por ello, se combinan todos los datos para un análisis conjunto de regresión lineal de efecto relativo de temperatura sobre las soluciones de 4, 8 y 12 mmol  $L^{-1}$ . Como se observa en la figura 14 el efecto de la temperatura de la muestra fue notorio en la medida de la  $[K^+]$  por IMACIMUS. Se observa una importante sobrestimación que alcanza un máximo a los 5 °C hasta llegar a un valor de cero en los 22.8 °C. A partir de este punto el efecto de la temperatura sobre el equipo se invierte hasta alcanzar un máximo de -20% de subestimación.

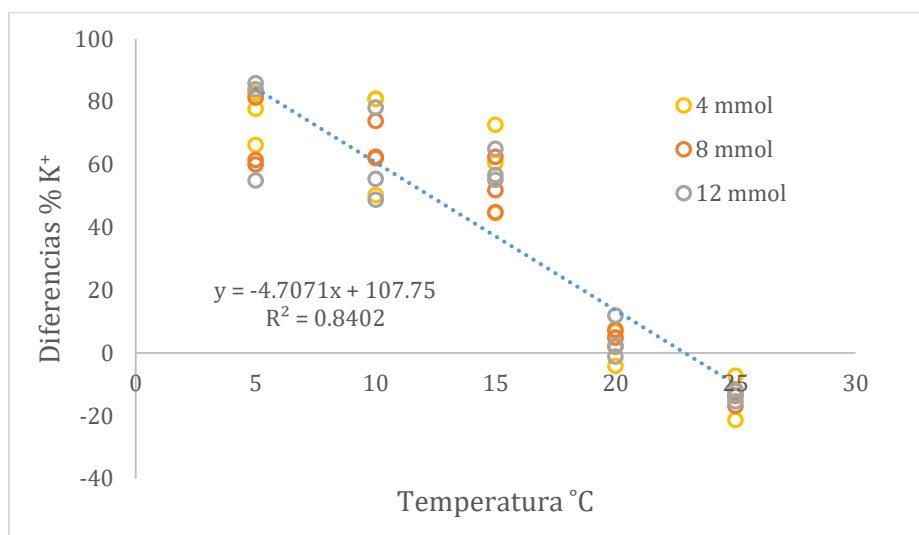


Figura 14. Diferencias porcentuales en la  $[K^+]$  medida con IMACIMUS en SA de 4, 8 y 12 mmol  $L^{-1}$ .

## 4. DISCUSIÓN

La determinación de  $NO_3^-$  en SN y SS medido con LAQUAtwin mostró un muy buen acuerdo con el laboratorio, independientemente del origen de las muestras. De esta manera este instrumento es confiable para medidas de  $NO_3^-$  en el tipo de soluciones. Estos resultados coinciden con los encontrados en las medidas de  $NO_3^-$  con LAQUAtwin por Thompson et al., 2018 donde se encontró un buen acuerdo para este tipo de soluciones

analizadas. Thompson et al., 2009 también encontraron buen acuerdo para otro sistema de análisis rápido, el reflectómetro Merck RQFlex en la determinación de  $\text{NO}_3^-$  en SN y en SS.

En el caso de IMACIMUS, se encontró un acuerdo moderado en la determinación de  $\text{NO}_3^-$  en SN. Con respecto  $\text{NO}_3^-$  en SS, medido con IMACIMUS y laboratorio las relaciones mejoran significativamente. La inconsistencia en el acuerdo entre medidas de  $\text{NO}_3^-$  con IMACIMUS y el laboratorio sugieren que hubo otros factores influyendo en los resultados. El ensayo de temperatura demostró que la temperatura de las muestras puede afectar las medidas de manera considerable. Adicionalmente, parece que este sensor necesita una preparación muy cuidadosa antes de su uso.

Respecto a la medida  $\text{K}^+$  con LAQUAtwin y laboratorio, se encontró un acuerdo razonable en el análisis de SN y SS. En cualquier caso, independientemente del origen de la muestra, se observó un error sistemático de subestimación.

En el caso de la medida de  $\text{K}^+$  con IMACIMUS se obtuvo un comportamiento razonable al muy similar a LAQUAtwin, tanto en SN y SS. En este equipo también se registró una tendencia a subestimación.

Con respecto al análisis de  $\text{Ca}^{2+}$  medido con LAQUAtwin y laboratorio se encontró un buen acuerdo entre con muestras de SN de la finca UAL. En cambio, para SN recogidas en la EE Cajamar no hubo acuerdo. En el caso de SS la relación es razonable con, pero se observa una marcada tendencia a la subestimación.

En el caso de la determinación de  $\text{Ca}^{2+}$  IMACIMUS y laboratorio se encontró un acuerdo moderado entre en muestras de SN recogidas en la finca UAL. Con respecto a la SN recogida en EE Cajamar al igual que con LAQUAtwin no se encontró acuerdo. Esto sugiere que alguno de los componentes de la SN de la EE Cajamar puede estar afectado la medida del sensor de  $\text{Ca}^{2+}$ . En el caso de la determinación de  $\text{Ca}^{2+}$  en SS, la relación encontrada entre IMACIMUS y laboratorio fue muy buena. De esta manera con estos resultados inconsistente es necesario más investigación sobre las interferencias de este sensor para trata de disminuir errores respecto al laboratorio.

El efecto de la temperatura de la muestra fue muy fuerte sobre la medida de  $\text{NO}_3^-$  con LAQUAtwin, independientemente de la concentración. Se observó una sobrestimación de la concentración de 5 a 20°C, ajustándose a un comportamiento lineal que permitiría estimar la temperatura ideal de medida entorno a los 22°C. En el caso de  $\text{NO}_3^-$  medido con IMACIMUS, el efecto de la temperatura también fue considerable, donde se registro un comportamiento bastante lineal a partir de los 12 mmol  $\text{L}^{-1}$ , donde de 5 a 20°C el equipo sobrestimo la medida. El mejor funcionamiento del equipo se logró a los 25°C donde los errores en las medidas atribuible a temperatura fueron prácticamente cero.

En el caso del  $\text{K}^+$ , el efecto de la temperatura en las muestras medido con LAQUAtwin tuvo un efecto errático. No fue posible ajustar ningún modelo de regresión. En todos los casos fue clara la sobre estimación del equipo para todo el rango de temperatura. En el caso de  $\text{K}^+$  medido con IMACIMUS, el efecto de la temperatura fue muy similar para todas las concentraciones, donde de 5 a 20°C el equipo sobrestimo la medida. Se logró ajustar una regresión lineal combinado las diversas concentraciones. De esta manera se logró estimar la temperatura de muestra que permita el mejor funcionamiento del equipo (23°C) donde los errores en las medidas son prácticamente cero.

## 5. CONCLUSIONES

Para medir  $\text{NO}_3^-$ , el LAQUAtwin fue bastante exacto en SN y SS, con valores generalmente muy similares a los medidos en laboratorio. El IMACIMUS fue preciso para SS, pero en SN se obtuvo un error relativamente más grande. Es posible que la temperatura optima del IMACIMUS de 25°C fue un factor, ya que normalmente el laboratorio tenía una temperatura en cercana a 20°C. Estos resultados sugieren que el LAQUAtwin es un equipo confiable para medir  $\text{NO}_3^-$  en SN y SS. Pero, es fundamental seguir correctamente las instrucciones. Los resultados con el IMACIMUS fueron prometedores, pero más investigación es necesaria antes que se pueda recomendar para el uso en fincas comerciales.

Para medir  $\text{K}^+$ , los dos equipos midieron en una forma aproximada en SN y SS; el error relativo fue más grande que las medidas de los equipos con  $\text{NO}_3^-$ . De esta manera se necesita más investigación para mejorar el uso de estos equipos para medir  $\text{K}^+$ .

En la medida de  $\text{Ca}^{2+}$ , se obtuvo buenos resultados en SN de finca UAL y SS en ambos sensores, pero en SN de EE Cajamar se obtuvo un error notable. Los buenos resultados en SN y SS ambos finca UAL son prometedores, pero más investigación es necesario para obtener resultados más consistentes.

El efecto de la temperatura sobre la medida de  $\text{NO}_3^-$  con LAQUAtwin y el IMACIMUS fue muy importante con una sobrestimación importante en valores inferiores a la temperatura óptima; siendo  $21^\circ\text{C}$  por el LAQUAtwin y  $25^\circ\text{C}$  por el IMACIMUS. En relación al efecto de la temperatura sobre la medida de  $\text{K}^+$ , no se observó una relación clara con el LAQUAtwin, en cambio y el efecto fue muy fuerte con el IMACIMUS donde se concluye que la temperatura óptima fue  $23^\circ\text{C}$ .

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Allison, E., and Jones C. (2006) Accuracy of Quick Soil Nitrate Tests in Montana. Facts, Fertilizer Voof, number 26.
- Granados, M., Thompson, R., Fernández, M., Gallardo, M., Gázquez, J. (2005) "Uso de Sondas de Succión Para El Manejo de La Fertilización Nitrogenada En Un Cultivo de Tomate Bajo Condiciones de Invernadero".
- Maggini, R., Carmassi, G., Incrocci, L., Pardossi, A., (2010). "Evaluation of Quick Test Kits for the Determination of Nitrate, Ammonium and Phosphate in Soil and in Hydroponic Nutrient Solutions." *Agrochimica*, Vol. LIV-N.4.
- Parks, S., Irving, D., Milham, P. (2012). "A Critical Evaluation of on-Farm Rapid Tests for Measuring Nitrate in Leafy Vegetables." *Scientia Horticulturae* 134: 1–6.
- Rodrigo, M., López, D., Carazo, N., Ramos, C. (2007). "Nitrate Sap and Chlorophyll Meters as Nitrogen Monitoring Tools for Artichoke Grown in Sand Culture." *Acta Horticulturae* 747: 519–22.
- Schmidhalter, U. (2005). "Development of a Quick on-Farm Test to Determine Nitrate Levels in Soil." : 432–38. DOI. 10.1002/jpln.200520521.
- Thompson, R., Fernández, M., Cánovas, G., Gallardo, M., (2018). Mejora en la eficiencia del uso de agua y fertilizantes en agricultura. Aplicaciones prácticas de los sistemas de análisis rápidos de nutrientes para mejorar el manejo del nitrógeno en cultivos de invernadero. 181-202.
- Thompson, R., Delcour, I., Berckmoes, E., Stavridou, E. (2018). The Fertigation Bible. 100-107.
- Thompson, R., Gallardo, M., Joya, M., Segovia, C., (2009). "Evaluation of Rapid Analysis Systems for on-Farm Nitrate Analysis in Vegetable Cropping." 7(3): 200–211.
- Thompson, R., Martínez, C., Gallardo, M., Giménez, C., Fernández, M.D. (2007). Identification of irrigation and N management practices that contribute to nitrate leaching loss from an intensive vegetable production system by use of a comprehensive survey.